

**NOVEL SOLID CATALYST COMPONENT, POLYMERIZATION CATALYST AND METHOD OF ETHYLENE POLYMERIZATION**

**Publication number:** JP2002220410

**Publication date:** 2002-08-09

**Inventor:** YASUMI KATSUO; SAKAKIBARA YASUHISA

**Applicant:** UBE INDUSTRIES

**Classification:**

- **International:** *C08F4/657; C08F10/00; C08F10/02; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/657; C08F10/02*

- **European:**

**Application number:** JP20010281534 20010917

**Priority number(s):** JP20010281534 20010917; JP20000357155 20001124

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002220410**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a catalyst obtained by supporting a transition metal compound on a compound in which a novel cluster halide is partially modified and an ethylene polymerization method using the catalyst. **SOLUTION:** The solid catalyst component is characterized by supporting the compound on a modified cluster in which a halogen structure of a tantalum- containing cluster halide represented by  $TaX_bY_c$  [Ta is a tantalum; X is a halogen; Y is an alkali metal; a is 4-8; b is 15-25; c is 2-6] is partially reduced and eliminated. A method using the component.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-220410  
(P2002-220410A)

(43) 公開日 平成14年8月9日(2002.8.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース(参考)
C 0 8 F	4/657	C 0 8 F	4 J 0 2 8
	10/02		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2001-281534(P2001-281534)	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(22) 出願日	平成13年9月17日(2001.9.17)	(72) 発明者	八角 克夫 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高分子研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-357155(P2000-357155)	(72) 発明者	榊原 康久 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社高分子研究所内
(32) 優先日	平成12年11月24日(2000.11.24)	F ターム(参考)	4J028 AA02A AB01A AC04A AC05A AC31A BA00A BA01B BB00A BB01B BC15B BC16B BC17B BC25B EA01 EB02 FA02 GA06
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 新規な固体触媒成分、重合触媒及びエチレンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 新規なクラスターハライドを部分的に変性した化合物に遷移金属化合物を担持した触媒、及びそれを用いたエチレンの重合方法を提供する。

【解決手段】  $Ta_aX_bY_c$ 。(但し、Taはタンタル、Xはハロゲン、Yはアルカリ金属を示し、aは4~8、bは15~25、cは2~6である。)であらわされるタンタル含有クラスターハライドのハロゲン構造が部分的に還元脱離された変性クラスターに遷移金属化合物を担持させたことを特徴とする固体触媒成分、及びそれを用いたエチレンの重合方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Ta_aX_bY_c$  (但し、 $Ta$ はタンタル、 $X$ はハロゲン、 $Y$ はアルカリ金属を示し、 $a$ は4～8、 $b$ は15～25、 $c$ は2～6である。)であらわされるタンタル含有クラスターハライドのハロゲン構造が部分的に還元脱離された変性クラスターに遷移金属化合物を担持させたことを特徴とする固体触媒成分。

【請求項2】 該タンタル含有からなるクラスターハライドが  $Ta_6Cl_{18}Na_4$  であることを特徴とする請求項1に記載の固体触媒成分。

【請求項3】 (A) 請求項1～2に記載の固体触媒成分、及び (B) 有機アルミニウム化合物成分からなることを特徴とする重合触媒。

【請求項4】 請求項3に記載の触媒を用いて、エチレンを重合することを特徴とするエチレン重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 クラスターハライドを部分的に変性した化合物に遷移金属化合物を担持した触媒、及びそれを用いたエチレンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 クラスターハライドは、モリブデンなどの金属とハロゲンからなるハロゲン化金属クラスターであり、その構造としては、八面体状のクラスター骨格が知られ、H. Schaferらなどに関する研究が知られている。(H. Schafer, H. G. v. Schnering, J. Tillack, F. Kuhnen, H. Wohrle, H. Baumann, Z. Anorg. Allg. Chem., 353, 281 (1967).)。その構造が部分的に変性された化合物、及びそれを化学反応や重合反応への触媒や担体として用いることは知られていない。

【0003】 エチレンを単独重合または共重合において、担持触媒としては、酸化クロムをシリカ等の担体に担持させた触媒(フィリップス触媒)が公知である。しかし、フィリップス触媒を用いる場合、得られるエチレン重合体は、分子量分布が6～30と広いが、重量平均分子量が20万程度と小さい。更に、四塩化チタンをシリカ等の担体に担持させた触媒、いわゆるZiegler触媒を用いると、重量平均分子量が80万程度と大きい、分子量分布が10以下と狭い。そして、酸化バナジウムの塩素化合物をシリカ等の担体に担持させた触媒を用いると、分子量分布が15以下と狭いが、重量平均分子量が100万以上と大きくなるものが見いだされている。例えば、特開平7-118324号公報、特開平7-118325号公報および特開平7-118326号公報に開示されている。

【0004】 しかしながら、分子量分布が広い超高分子量エチレン重合体は、成形性及び加工性の優れていることが期待されるが、これらを同時に満足する重合触媒が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 新規なクラスターハライドを部分的に変性した化合物に遷移金属化合物を担持した触媒、及びそれを用いたエチレンの重合方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 $Ta_aX_bY_c$  (但し、 $Ta$ はタンタル、 $X$ はハロゲン、 $Y$ はアルカリ金属を示し、 $a$ は4～8、 $b$ は15～25、 $c$ は2～6である。)であらわされるタンタル含有クラスターハライドのハロゲン構造が部分的に還元脱離された変性クラスターに遷移金属化合物を担持させたことを特徴とする固体触媒成分に関する。

【0007】 また、本発明は、上記のタンタル含有からなるクラスターハライドが  $Ta_6Cl_{18}Na_4$  であることを特徴とする上記の固体触媒成分に関する。

【0008】 また、本発明は、(A) 上記の固体触媒成分、及び (B) 有機アルミニウム化合物成分からなることを特徴とする重合触媒に関する。

【0009】 また、本発明は、上記の触媒を用いて、エチレンを重合することを特徴とするエチレン重合方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明における  $Ta_aX_bY_c$  (但し、 $Ta$ はタンタル、 $X$ はハロゲン、 $Y$ はアルカリ金属を示し、 $a$ は4～8、 $b$ は15～25、 $c$ は2～6である。)であらわされるタンタル含有のクラスターハライドにおいて、 $X$ のハロゲンとしては、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。中でも、塩素が好ましい。 $Y$ のアルカリ金属としては、ナトリウムなどが挙げられる。具体的化合物としては、 $Ta_6Cl_{18}Na_4$ などが挙げられる。

【0011】 クラスターハライドのハライド構造を部分的に還元脱離する方法としては、水素およびアンモニアによる還元が挙げられる。特に水素による還元が好ましい。水素還元の具体的な方法としては、例えば、クラスターハライド結晶1グラムを水素気流中にて、所定時間、好ましくは2～4時間、所定温度、好ましくは300～600℃にて加熱して還元し、部分還元クラスターハライドを調製する方法が挙げられる。上記の水素流量は、クラスターハライド1グラムに対して、毎分100～300mlが好ましい。

【0012】 上記の部分還元クラスターハライドを担体として用い、遷移金属化合物を担持する方法としては、例えば、窒素雰囲気下、例えばトルエンなどの溶媒中で遷移金属化合物を、所定温度、好ましくは80～110℃、所定時間、2～3時間攪拌する方法が挙げられる。

【0013】 担持する遷移金属化合物としては、チタン、ジルコニウムなどの周期律表第4族遷移金属のハロゲン化合物が挙げられる。中でも、超高分子量ポリエチレン製造用としては、チタン(Ti)の塩素化合物、例え

ば、四塩化チタンが好ましい。また、重合活性の点からは、四ヨウ化チタンが好ましい。

【0014】本発明のエチレン重合の助触媒として用いられる有機アルミニウム化合物として、アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムハライドなどが使用できる。アルキル基としては、炭素数が好ましくは1~20、特に好ましくは4~20の鎖状あるいは分枝状の飽和炭化水素基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。

【0015】具体的な化合物として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリヘプチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、メチルアルモキサン、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどが挙げられる。特に好ましいのはトリアルキルアルミニウムであり、具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリー-n-プロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。

【0016】前記有機アルミニウム化合物はいずれも混合物としても使用することができる。また、アルキルアルミニウムと水との反応によって低重合体を形成しているポリアルミノキサンも同様に使用することができる。中でも、還元性の低いアルミニウム化合物が、超高分子量や広い分子量分布の製造の点から好ましい。具体的には、トリー-n-オクチルアルミニウム(TNOA)、ポリアルミノオキサンなどが挙げられる。

【0017】重合方法としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの無極性溶媒を使用するスラリー重合法が挙げられる。溶媒としては、ヘプタンが好ましく、脱酸素、脱水されていることが好ましい。溶媒の使用量は、70℃でエチレン5Kg/cm<sup>2</sup>に対して、0.5~1.2リットルが好ましく、特に0.7~0.8に好ましい。上記のスラリー重合以外に、モノマーを気体状態で触媒と接触して重合を行う気相重合法、あるいは液化状態のモノマーを溶媒としてその中で重合させるバルク重合法などが採用できる。また、上記重合方法で、連続重合、バッチ重合のいずれを行ってもよい。

【0018】重合圧力は通常0.1~20MPa、好ましくは1~6MPa、重合温度は通常10~150℃、好ましくは30~100℃、特に好ましくは60~90℃である。重合時間は通常0.1~10時間、好ましくは0.5~7時間の範囲である。

【0019】変性クラスターハライド触媒の使用量は、70℃でエチレン5Kg/cm<sup>2</sup>に対して1.0×10<sup>-4</sup>モルが好ましく、1.0×10<sup>-5</sup>~2.0×10<sup>-4</sup>モルが好ましい。クラスターハライド触媒の大きさは、通常数百ミクロンの大きさである。形状としては、一重鎖状、二重鎖状、平面層状などからなる融合型クラスター構造を有する。

【0020】有機アルミニウム化合物成分の使用量は、触媒固体成分の遷移金属原子に対してAl/遷移金属モル比が50~1500、好ましくは500~1000である。

【0021】エチレンの重合は、エチレンの存在下、上記触媒を存在させて、加熱させて行うことができる。エチレン圧力は4~6Kg/cm<sup>2</sup>が好ましく、特に5Kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。温度は、60~80℃が好ましく、特に70℃が好ましい。反応時間は、1~8時間が好ましく、特に4時間が好ましい。

【0022】上記のエチレン重合において、水素の存在下に行ってよく、水素の存在量によって、ポリエチレンの分子量を調整できる。圧力は10Kg/cm<sup>2</sup>以下であれば、重量平均分子量が100万以上の、いわゆる超高分子量のポリエチレンを製造できる。

【0023】本発明によって、重量平均分子量が100万~800万、好ましくは、100万~500万、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が3~10のエチレン重合体を製造することができる。

【0024】本発明においては、エチレンを炭素数3~12のα-オレフィン、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテンの共存下に重合を行うことができ、エチレンとα-オレフィンの共重合体が製造できる。

【0025】本発明の特徴として、従来知られているのチーグラ-ナック型触媒やメタロセン触媒を用いた重合反応で示されるホモ重合活性と共重合活性の大きさは一般に共重合活性がホモ重合活性よりも大きい、本発明では逆転してホモ重合活性の方が共重合活性よりも大きい。

【0026】

【実施例】実施例において、融点(T<sub>m</sub>)及び溶融熱量(ΔH)は、DSC(セイコー電子工業製SSC-5200 DSC-220℃)を用いて測定した。測定方法は試料10mgを23℃から230℃まで毎分10℃の速度で昇温し、そのまま5分間保持したのちに230℃から40℃まで毎分5℃の速度で降温し、再び40℃から230℃まで毎分10℃の速度で昇温した際の融点及び溶融熱量を測定した。

【0027】分子量及び分子量分布は、以下の様にして求めた。(サンプル前処理)ポリエチレンサンプルを12mg秤量し、これに移動相の1,2,4-トリクロロベンゼン(TCB)6mLを加えて、0.2%溶液とし

た。これをSSC-9100（高温濾過装置）にて180℃でそれぞれ1, 2, 3, 4, 5, 6時間穏やかに攪拌溶解させた。これをSSC-9100のステンレス試験管に移し、3 $\mu$ mメンブランフィルターにて不溶成分を濾過、この濾液を常温に放置しスラリー状になったものを測定時にプレオープン内（180℃）に15分間放置し完全に再溶解させたものを手動にて注入した。

【0028】（測定条件）

カラム温度：180℃（但し、プレ恒温槽：180℃、ポンプ恒温槽：50℃）

カラム：SSC GPC3507+3506（8 $\phi$ ×500mm、2本）（センシュア科学社製）

溶媒：TCB（酸化防止剤としてBHT 0.1%）

流量：1.0mL/min、濃度：0.2%、注入量：500 $\mu$ L、

時間：45min、検出器：RI×8

校正曲線は標準Ps（Mw：11,500,000～1,450）11点を用いて作成し、3次式より解析した。

【0029】絶対分子量は、静的光散乱光度計SLS6000HHおよび加熱濾過機（フィルターPTFE0.2 $\mu$ m）を用いた。測定方法は、まず測定サンプル4つを三角フラスコ（100ml）に濃度がそれぞれ0.05, 0.1, 0.15, 0.2mg/mlになるように、溶媒1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB、50ml）に溶解させる。このときの溶解温度は150℃、時間は3時間である。次に溶解サンプルを温度140℃に保った濾過機を通過させた後、SLS用セルに直接試料を採取し、光散乱測定（145℃）を行った。なお、データは4濃度法（1サンプル濃度4点測定、単位mg/ml）および大気圧下で測定した。

【0030】（実施例1）直径16mm、長さ30cmの石英管にTa<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>Na<sub>4</sub>からなるクラスターハライド1グラムを導入し、流量毎分200mlの水素気流中で、温度300℃にて、2時間還元を行った。窒素ガスを導入し、室温まで冷却し、変性クラスターハライドを得た。

【0031】（実施例2）実施例1における変性クラスターハライド1グラムを窒素雰囲気下で100mlのフラスコに導入し、脱水トルエン50mlを加えた。四塩化チタン2mlを混合し、100℃にて2時間、攪拌、反応させ、脱水トルエン30mlで3回洗浄した後、真空乾燥した。チタン担持量は、0.6重量%であった。

【0032】（実施例3）実施例2において得た、触媒100mgとトリイソブチルアルミニウム2mmol/Lを脱水、脱酸素したヘプタン800mlおよび1-ヘキセン40mlとともに、内部を窒素置換した2リットルのオートクレーブに入れた。オートクレーブの内温を70℃に保ち、水素を1Kg/cm<sup>2</sup>に加圧し、続いてエチレンを5Kg/cm<sup>2</sup>の圧力まで加えた。エチレン

を補給することにより、全圧を6.5Kg/cm<sup>2</sup>の圧力に保ちつつ4時間重合を行った。重合条件及び結果を表1及び表2に示した。

【0033】（実施例4～11）実施例2において得た触媒と、表1に示した有機アルミニウム及びコモノマーを用いて、実施例3と同様に行った。重合条件及び結果を表1及び表2に示した。

【0034】

【表1】

実施例	重合	有機アルミニウム	コモノマー	水素 (Kgcm <sup>2</sup> )
3	CO	TIBA	C6'	1
4	HOMO	TIBA	—	1
5	CO	TIBA	C4'	1
6	CO	TIBA	C4'	1
7	CO	DMAC	C6'	1
8	CO	TMA	C6'	1
9	CO	TNHAL	C6'	1
10	CO	TEA	C6'	1
11	HOMO	TIBA	—	—

表1においては、COとはエチレンモノマーと $\alpha$ -オレフィンモノマーが共存する系での重合、HOMOとはエチレンのみが単独で存在する系での重合を示す。C'6は1-ヘキセン、C'4は1-ブテンを示す。また、TIBAはトリイソブチルアルミニウムを、DMACはジエチルアルミニウムクロリドを、TMAはトリメチルアルミニウム、TNHALはトリノルマルヘキシルアルミニウム、TEAはトリエチルアルミニウムをそれぞれ示す。

【0035】

【表2】

実施例	重合活性 g-PE/g- cat·atm <sup>-1</sup> · hr	生成重合 体中のコ モノマー (mol%)
3	0.79	3.6
4	1.25	0
5	0.42	3.7
6	0.33	2.72
7	0.15	3.4
8	0.87	3.82
9	0.47	3.39
10	0.19	6.16
11	1.99	0

【0036】

【表3】

実施例	融点 (℃)	$\Delta H$ (J/g)	絶対 分子量	Mw (GPC)	Mw/Mn
3	132.7	116.2	$5.69 \times 10^6$	6720953	4.2
4	135.8	85.2	$4.23 \times 10^6$		
5	132	133.4	$1.15 \times 10^6$		
6	131.6	144.1	$9.52 \times 10^6$		
7	135.4	146.1	$5.69 \times 10^6$		
8	131.6	140.4	$1.30 \times 10^6$		
9	134.7	137.3	$3.94 \times 10^6$		
10	136.6	150.2	$1.18 \times 10^6$		
11	137.7	135.7	$3.20 \times 10^6$		

【0037】

【説明の効果】本発明によれば、新規なクラスターハラ

イド変性体からなる担体、それを用いた重合触媒を提供し、新規なエチレン重合方法を提供できる。